

## BLOCK COPOLYMER COMPOSITION

**Publication number:** JP11240998 (A)

**Publication date:** 1999-09-07

**Inventor(s):** KONNO TOMOHISA; KOSHIMURA KATSUO; YASUDA KENJI

**Applicant(s):** JSR CORP

**Classification:**

**- international:** *C08K5/10; C08L53/00; C08K5/00; C08L53/00*; (IPC1-7): C08L53/00; C08K5/10

**- European:**

**Application number:** JP19980043147 19980225

**Priority number(s):** JP19980043147 19980225

### Abstract of JP 11240998 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a block copolymer composition having a high degree of swelling for an ester compound and excellent in liquid holding properties and, on the other hand, excellent in mechanical strength or shape retaining properties. **SOLUTION:** This block copolymer composition contains a block copolymer comprising a segment A containing 10-100 mol.% of a polar monomer selected from a polar monomer 1 having (1) a polymerizable unsaturated bond and a functional group selected from hydroxy group, nitrile group, carboxyl group, amino group and amide group, a polar monomer 2 represented by the formula  $\text{CH}_2=\text{CR}^{(1)}-\text{COO}-(\text{CH}_2-\text{CHR}^{(2)}-\text{O})_t-\text{R}^{(3)}$ ; [ $\text{R}^{(1)}$  and  $\text{R}^{(2)}$  are each hydrogen atom or a 1-5C alkyl group;  $\text{R}^{(3)}$  is a 1-5C alkyl group or phenyl group; ; (t) is a number of repetition and an integer of 1-25] and a polar monomer 3 represented by the formula  $\text{CH}_2=\text{CR}^{(4)}-\text{COO}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}-\text{COO})_n-\text{R}^{(5)}$ ; [ $\text{R}^{(4)}$  is a 1-5C alkyl group;  $\text{R}^{(5)}$  is a 1-10C alkyl group or phenyl group; (n) and (m) are each a number of repetition and an integer of 1-20] as constituent components and a segment B containing <10 mol.% of the polar monomer as a constituent component and (2) an ester compound.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-240998

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月7日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 53/00

C 0 8 L 53/00

C 0 8 K 5/10

C 0 8 K 5/10

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願平10-43147

(22) 出願日

平成10年(1998) 2月25日

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 金野 智久

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 越村 克夫

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 安田 健二

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 喜平 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ブロックコポリマー組成物

(57) 【要約】

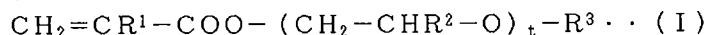
【課題】 エステル化合物に対する膨潤度が大きく、保液性に優れている一方、機械的強度や形状保持性に優れたブロックコポリマー組成物を提供する。

【解決手段】 ブロックコポリマー組成物であって、

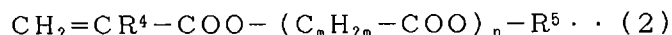
(1) 重合性不飽和結合と、ヒドロキシ基、ニトリル基、カルボキシル基、アミノ基およびアミド基から選ばれた官能基とを有する極性単量体1,  $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COO}-(\text{CH}_2-\text{CHR}^2-\text{O})_t-\text{R}^3$  で表される極性単量体2,  $\text{CH}_2=\text{CR}^4-\text{COO}-(\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{COO})_n-\text{R}^5$  で表される極性単量体3から選ばれた極性単量体を構成成分として10~100モル%含有するセグメントA、および当該極性単量体を構成成分として10モル%未満含有するセグメントBからなるブロックコポリマーと、(2) エステル化合物とを含有することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 下記極性単量体1、下記極性単量体2および下記極性単量体3からなる群から選ばれた少なくとも1つの極性単量体を構成成分として10～100モル%含有するセグメントA、および当該極性単量体を構成成分として10モル%未満含有するセグメントBからなるブロックコポリマーと、(2) エステル化合物とを含有することを特徴とするブロックコポリマー組成物。



〔一般式(1)において、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  はそれぞれ水素原子または炭素数1～5のアルキル基、 $\text{R}^3$  は炭素数1～5のアルキル基またはフェニル基、 $t$  は繰り返し数



〔一般式(2)において、 $\text{R}^4$  は炭素数1～5のアルキル基、 $\text{R}^5$  は炭素数1～10のアルキル基またはフェニル基、 $n$  および  $m$  は繰り返し数であって、1～20の整数である。〕

【請求項2】 請求項1に記載のブロックコポリマー組成物において、前記セグメントBが主成分としてスチレン系化合物を含有することを特徴とするブロックコポリマー組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ブロックコポリマー組成物に関する。さらに詳しくは、当該ブロックコポリマー組成物は、構成成分としてのブロックコポリマーとエステル化合物との親和性が優れている一方、優れた機械的強度を有しており、本発明は、固体電解質あるいは光硬化性樹脂等の用途に最適なブロックコポリマー組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 エレクトロクロミック表示素子、記録素子、電池、センサー等のデバイスを得るため、ポリマーに対して、金属塩を溶解させた有機溶媒（電解質溶液）を添加し、膨潤させることにより調製した固体電解質が用いられている。かかる固体電解質としては、具体的に極性高分子（ポリアクリロニトリル）中に金属塩電解液を含浸させたもの（M.Watanabe et al., J. Polymer Sci. Polym. Phys., 21, 939(1983)）や、極性高分子、電解質溶液（金属塩を溶解させた有機溶媒）、及び感光性架橋剤からなる液状混合物に対して紫外線を一定量照射して光硬化させたもの（K. Abraham and M. Alamgir, J. Electrochem. Soc., 137, 1657(1990)）などがある。

【0003】 一方、印刷用基板として光硬化性樹脂が多用されている。かかる光硬化性樹脂としては、具体的にメチルメタクリレート等のアクリル系モノマまたはオリゴマあるいはビスフェノールA等のエポキシ系モノマが主成分として使用されており、当該主成分の低分子量物に対して、光重合開始剤および光増感剤をそれぞれ所定量添加して構成してある。

物。

① 極性単量体1：少なくとも1個の重合性不飽和結合と、ヒドロキシ基、ニトリル基、カルボキシル基、アミノ基およびアミド基からなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基とを有する極性単量体である。

② 極性単量体2：下記一般式(1)で表される極性単量体である。

であって、1～25の整数である。〕

③ 極性単量体3：下記一般式(2)で表される極性単量体である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の固体電解質においては、電解質溶液により極性高分子自体が可塑化して、当該極性高分子の機械強度が大幅に低下しやすいという問題があった。したがって、従来の固体電解質は、一定形状を長期間にわたって保持すること（形態保持性）が困難であった。また、従来の固体電解質においては、極性高分子と電解質溶液との親和性が不十分なため、長期間保存（保管）した場合に、電解質溶液が外部に浸み出しやすいという問題もあった。さらに、ポリアクリロニトリル等の極性高分子は融点が高く、高温下でなければ加工することができないため、当該極性高分子を使用したリチウム2次電池等の製造が困難であるという問題もあった。

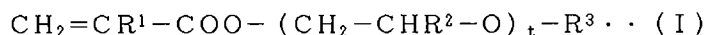
【0005】 一方、従来の光硬化性樹脂においては、低分子量のモノマやオリゴマを主成分として使用しているために、取り扱いが容易でないという問題があった。そこで、これらのモノマやオリゴマに、高分子量成分として、ゴム成分や樹脂成分を添加して取り扱い性を改善することも提案されている。しかしながら、アクリル系モノマやエポキシ系モノマは極性が高いため、添加する高分子量成分の種類が極端に限定されたり、あるいは、添加する高分子量成分との相溶性が十分でない等の問題があった。

【0006】 本発明は、上述の問題に鑑みなされたものであり、構成成分としての特定のブロックコポリマーを使用することにより、優れた機械的強度を有しており、膨潤後であっても形状の経時変化が少ないブロックコポリマー組成物を提供することを目的とする。また、エステル化合物との親和性を向上させ、長期間に亘って保存（保管）した場合にも、当該エステル化合物の浸み出しのおそれが少ないブロックコポリマー組成物を提供することを目的とする。

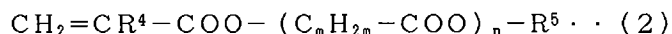
【0007】 さらに、本発明の別な目的は、容易に製造することができるブロックコポリマー組成物を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明によれば、下記を要旨とするブロックコポリマー組成物が提供される。すなわち、(1)下記極性単量体1、下記極性単量体2および下記極性単量体3からなる群から選ばれた少なくとも1つの極性単量体を構成成分として10～100モル%含有するセグメントAおよび当該極性単量体を構成成分として10モル%未満含有するセグメントBからなるブロックコポリマーと、



【0012】〔一般式(I)において、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  はそれぞれ水素原子または炭素数1～5のアルキル基、 $\text{R}^3$  は炭素数1～5のアルキル基またはフェニル基、 $t$  は繰り返し数であって、1～25の整数である。〕



【0015】〔一般式(2)において、 $\text{R}^4$  は炭素数1～5のアルキル基、 $\text{R}^5$  は炭素数1～10のアルキル基またはフェニル基、 $n$  および  $m$  は繰り返し数であって、それぞれ1～20の整数である。〕

【0016】また、本発明のブロックコポリマー組成物を構成するにあたり、セグメントBが主成分としてスチレン系化合物を含有することが好ましい。このようにスチレン系化合物を含有すると、ブロックコポリマー組成物の機械的強度をより向上させることができる。

【0017】また、本発明のブロックコポリマー組成物を構成するにあたり、セグメントAとセグメントBとの重量比率(セグメントA/セグメントB)を、20～90重量%/10～80重量%の範囲内の値とすることが好ましい。このように構成すると、ブロックコポリマー組成物の機械的強度とエステル化合物に対する親和性等をバランス良く発揮させることができる。

【0018】また、本発明のブロックコポリマー組成物を構成するにあたり、ブロックコポリマーのポリスチレン換算平均分子量( $\text{Mn}$ )を、5,000～5,000,000の範囲内の値とすることが好ましい。このように構成すると、ブロックコポリマー組成物の機械的強度とエステル化合物に対する親和性等をバランス良く発揮させることができ、さらにブロックコポリマー組成物の製造や取り扱いもより容易となる。

【0019】また、本発明のブロックコポリマー組成物を構成するにあたり、ブロックコポリマー100重量部に対して、エステル化合物の含有量を、10～1,000重量部の範囲内の値とすることが好ましい。このように構成すると、ブロックコポリマー組成物の機械的強度とエステル化合物に対する親和性等をよりバランス良く発揮させることができる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明のブロックコポリマー組成物における実施の形態を具体的に説明する。まず、本発明の第1の実施形態は、(1)極性単量体1、極性単量体2および極性単量体3からなる群から選ばれ

(2)エステル化合物とを少なくとも含有する。

【0009】 $\Phi$  極性単量体1：少なくとも1個の重合性不飽和結合と、ヒドロキシ基、ニトリル基、カルボキシル基、アミノ基およびアミド基からなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基とを有する極性単量体である。

【0010】 $\Phi$  極性単量体2：下記一般式(1)で表される極性単量体である。

【0011】

【0013】 $\Phi$  極性単量体3：下記一般式(2)で表される極性単量体である。

【0014】

た少なくとも1つの極性単量体を構成成分として特定量含有するセグメントAおよび当該極性単量体を構成成分として特定量含有するセグメントBからなるブロックコポリマー(第1成分と称する場合がある。)と、(2)エステル化合物(第2成分と称する場合がある。)とを含有してなるブロックコポリマー組成物である。

【0021】1. ブロックコポリマー本発明のブロックコポリマー組成物における第1成分であるブロックコポリマーは、上述したように、セグメントAおよびセグメントBを含んで構成されている。

【0022】(1)セグメントA

セグメントAは、エステル化合物との親和性を向上させるために含有している。したがって、以下に示すような極性単量体1～3のうち、少なくとも1つの極性単量体を構成成分として含んでいる。また、当該極性単量体を10～100モル%の範囲内と制限している。すなわち、このように特定の極性単量体を特定量で以て含有することにより、ブロックコポリマーとエステル化合物との親和性を著しく向上させることができる。

【0023】 $\Phi$  極性単量体1：少なくとも1個の重合性不飽和結合と、ヒドロキシ基、ニトリル基、カルボキシル基、アミノ基およびアミド基からなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基とを有する極性単量体である。

【0024】具体的に、極性単量体1におけるヒドロキシ基を有する極性単量体の好ましい例として、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコール(アルキレングリコールの繰り返し単位数2～12)のモノ(メタ)アクリレートおよびヒドロキシスチレン等の1種または2種以上が挙げられる。なお、これらの極性単量体は、使用目的に応じて任意に選択することが可能である。

【0025】また、極性単量体1におけるニトリル基を有する極性単量体の好ましい例として、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 $\alpha$ -エチルアクリロニトリル

【0036】具体的に、一般式(2)で表される好ましい極性単量体としては、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6$   
 $\text{COO}-\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6\text{COO}-\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_8\text{COO}-\text{H}$ 、 $\text{C}$   
 $\text{H}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_8\text{COO}-\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=$   
 $\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{COO}-\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}$   
 $_3)-\text{COO}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{COO}-\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}$   
 $\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6\text{COO}-\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}$   
 $\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6\text{COO}-\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_4$   
 $\text{H}_8\text{COO}-\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_4$   
 $\text{H}_8\text{COO}-\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CO}$   
 $\text{O}-\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CO}$   
 $\text{O}-\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6\text{COO}-\text{C}_2$   
 $\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6\text{COO}-\text{C}_2$   
 $\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_8\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}$   
 $\text{H}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_8\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}$   
 $\text{H}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=$   
 $\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=$   
 $\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}$   
 $(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=$   
 $\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}$

$\text{H}_3) - \text{COO} - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{COO} - \text{C}_4\text{H}_9$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{COO} - \text{C}_8\text{H}_{17}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{C}_3\text{H}_7) - \text{COO} - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{COO} - \text{C}_8\text{H}_{17}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} - (\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2 - \text{H}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{C}_3\text{H}_7) - \text{COO} - (\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2 - \text{H}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} - (\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_2 - \text{H}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{C}_3\text{H}_7) - \text{COO} - (\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_2 - \text{H}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} - (\text{C}_5\text{H}_{10}\text{COO})_2 - \text{H}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{C}_3\text{H}_7) - \text{COO} - (\text{C}_5\text{H}_{10}\text{COO})_2 - \text{H}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} - (\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2 - \text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{C}_3\text{H}_7) - \text{COO} - (\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2 - \text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} - (\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_2 - \text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COO} - (\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_2 - \text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} - (\text{C}_5\text{H}_{10}\text{COO})_2 - \text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COO} - (\text{C}_5\text{H}_{10}\text{COO})_2 - \text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} - (\text{C}_5\text{H}_{10}\text{COO})_3 - \text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COO} - (\text{C}_5\text{H}_{10}\text{COO})_3 - \text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} - (\text{C}_5\text{H}_{10}\text{COO})_4 - \text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COO} - (\text{C}_5\text{H}_{10}\text{COO})_4 - \text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} - (\text{C}_5\text{H}_{10}\text{COO})_5 - \text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COO} - (\text{C}_5\text{H}_{10}\text{COO})_5 - \text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} - (\text{C}_5\text{H}_{10}\text{COO})_5 - \text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COO} - (\text{C}_5\text{H}_{10}\text{COO})_2 - \text{C}_8\text{H}_{17}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} - (\text{C}_5\text{H}_{10}\text{COO})_2 - \text{C}_8\text{H}_{17}$ 等の1種または2種以上が挙げられる。なお、これらの極性単量体は、使用目的に応じて任意に選択することが可能である。

【0037】次に、セグメントAにおける上述した極性単量体の含有量について説明する。本発明において、当該極性単量体の含有量を10～100モル%の範囲内の値とする必要があり、より好ましくは20～100モル%の範囲内の値とすることである。当該極性単量体の含有量が10モル%未満ではセグメントAの極性が低くなり、膨潤させるエステル化合物との親和性が低下して、エステル化合物による膨潤率が低下するおそれが生じるためである。

【0038】また、セグメントAにおける上述した極性単量体1～3以外の構成成分は、特に限定されるものではないが、例えば、(メタ)アクリレート、共役ジエン化合物およびビニル芳香族化合物等の重合性単量体を使用することが好ましい。

【0039】具体的に、好ましい(メタ)アクリレートとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の1種または2種以上が挙げられる。特に、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレートを使用すると、エステル化合物との親

和性がより向上し、ブロックコポリマーに対する膨潤度が大きくなる点で好ましい。

【0040】また、具体的に、好ましい共役ジエン化合物としては、例えば1、3-ブタジエン、イソプレン、2、3-ジメチル-1、3-ブタジエン、1、3-ペンタジエン、2-メチル-1、3-ペンタジエン、1、3-ヘキサジエン、4、5-ジエチル-1、3-オクタジエン、3-ブチル-1、3-オクタジエン、クロロプレン等の1種または2種以上が挙げられる。なお、さらに工業的利用性が高く、物性のより優れたポリマーを得るには、1、3-ブタジエン、イソプレン、1、3-ペンタジエンを使用することがより好ましく、最適には1、3-ブタジエンおよびイソプレンを使用することである。

【0041】また、具体的に、好ましいビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*o*-メトキシスチレン、*m*-メトキシスチレン、*p*-メトキシスチレン等の1種または2種以上が挙げられる。特に、工業的利用性が高く、物性のより優れたポリマーを得るには、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレンを使用することが好ましい。

【0042】(2)セグメントB

セグメントBは、ブロックコポリマーにおける物理架橋点としてのドメインを形成し、当該ブロックコポリマーの機械的強度を向上させる機能を果たしている。そのため、当該セグメントB中における前述した第1～第3の極性単量体の含有量を、10モル%未満の値とする必要がある。この理由は、極性単量体の含有量が10モル%以上となると、ブロックコポリマー組成物の機械的強度が低下するおそれがあるためである。より詳細には、セグメントBにおける極性単量体の含有量が10モル%以上となると、セグメントAばかりでなく、セグメントBに対してもエステル化合物の親和性が大きくなり、ブロックコポリマー全体がエステル化合物により可塑化されるためである。したがって、セグメントBにおける極性単量体の含有量を、より好ましくは5モル%未満とすることである。

【0043】また、セグメントBにおける極性単量体1～3以外の構成成分についても特に限定されるものではないが、セグメントAにおける同様の成分、例えば、(メタ)アクリレート、共役ジエン化合物およびビニル芳香族化合物等の重合性単量体を使用することが好ましい。

【0044】具体的に、好ましい(メタ)アクリレートとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘ

キシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の1種または2種以上が挙げられる。

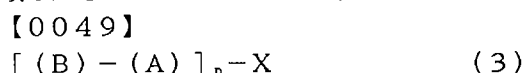
【0045】また、具体的に、好ましい共役ジエン化合物としては、例えば1、3-ブタジエン、イソプレン、2、3-ジメチル-1、3-ブタジエン、1、3-ペンタジエン、2-メチル-1、3-ペンタジエン、1、3-ヘキサジエン、4、5-ジエチル-1、3-オクタジエン、3-ブチル-1、3-オクタジエン、クロロプレン等の1種または2種以上が挙げられる。

【0046】また、具体的に、好ましいビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*o*-メトキシスチレン、*m*-メトキシスチレン、*p*-メトキシスチレン等の1種または2種以上が挙げられる。なお、エステル化合物を膨潤させた後の組成物の形状保持性が特に優れ、より高い機械的特性が得られる観点から、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレンを使用することが好ましい。

【0047】(3)セグメントAおよびセグメントBの結合状態

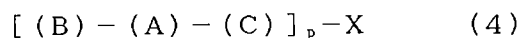
次に、セグメントAおよびセグメントBの結合状態について説明する。当該セグメントAおよびセグメントBの結合状態は特に限定されるものではないが、例えば、極性単量体1~3から選ばれた少なくとも1種の極性単量体を構成成分として10~100モル%含有するセグメントA(Aと略記する。)および極性単量体の含有率が10モル%未満であるセグメントB(Bと略記する。)が結合された(A)-(B)ブロックコポリマーであることが好ましい。また、セグメントA(A)と、セグメント(B)と、10モル%未満の範囲内で極性単量体1~3の含有率が漸次減少するテーパーブロックセグメント(Cと略記する。)とからなる(B)-(A)-(C)ブロックコポリマーも好ましい。さらに、セグメントB(B)と、セグメントA(A)と、セグメントB(B)とからこの順でなる(B)-(A)-(B)ブロックコポリマー等であっても好ましい。

【0048】また、上記(A)-(B)ブロックコポリマー、(B)-(A)-(C)ブロックコポリマー、(B)-(A)-(B)ブロックコポリマーをそれぞれカップリング剤の残基を介して下記一般式(3)~(5)で表わされるような、セグメントが延長または分岐されたブロックコポリマーとすることも好ましい。



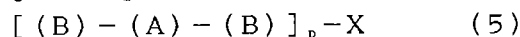
【0050】[一般式(3)において、pは2~4の整数、Xはカップリング剤の残基を示す。]

【0051】



【0052】[一般式(4)において、pは2~4の整数、Xはカップリング剤の残基を示す。]

【0053】



【0054】[一般式(5)において、pは2~4の整数、Xはカップリング剤の残基を示す。]

【0055】(4)セグメントAおよびセグメントBの比率

次に、ブロックコポリマーにおけるセグメントAおよびセグメントBの比率について説明する。当該セグメントAおよびセグメントBの比率については特に限定されるものではないが、ブロックコポリマー全体の重量を100重量%としたときに、セグメントAの重量を20~90重量%の範囲内の値とするのが好ましく、より好ましくは30~85重量%の範囲内の値とすることである。セグメントAの重量が20重量%未満となると、エステル化合物に対するブロックコポリマーの親和性が低下するおそれがあり、結果としてブロックコポリマー組成物における膨潤度が小さくなる可能性があるためである。したがって、ブロックコポリマー組成物を長期間保存した場合に、エステル化合物がしみだしてくるおそれがある。一方、セグメントAの重量が90重量%を超えると、相対的にセグメントBの重量が減少し、ブロックコポリマー組成物の機械的強度が低下して、形状保持性が低下するおそれがあるためである。

【0056】また、セグメントBの重量についても、ブロックコポリマー全体の重量を100重量%としたときに、10~80重量%の範囲内の値とするのが好ましく、より好ましくは25~70重量%の範囲内の値とすることである。セグメントBの重量が10重量%未満となると、ブロックコポリマー組成物の機械的強度が低下して、形状保持性が低下するおそれがあるためである。一方で、当該重量が80重量%を超えると、相対的にセグメントAの重量が減少し、エステル化合物に対するブロックコポリマーの親和性が低くなるおそれがあるためである。

【0057】以上のとおり、セグメントAおよびセグメントBの比率をこのように構成することにより、ブロックコポリマー組成物の機械的強度とエステル化合物に対する親和性等をバランス良く発揮させることができる。

【0058】(5)分子量

次に、ブロックコポリマーのポリスチレン換算数平均分子量(以下、単に分子量またはM<sub>n</sub>と略する。)について説明する。当該ブロックコポリマーのポリスチレン換算数平均分子量(以下、[M<sub>n</sub>]という)を、5,000~5,000、000の範囲内の値とするのが好ましい。ブロックコポリマーの分子量が、5,000未満の値となると、当該ブロックコポリマーに対してエステル化合物を添加した場合に、ブロックコポリマー組成物の

形状保持性が低下するおそれがあるためである。一方、ブロックコポリマーの分子量が、5,000,000を超えると当該ブロックコポリマーを加工する際の加工性が悪化したり、エステル化合物との親和性が低下するおそれがあるためである。

【0059】したがって、ブロックコポリマー組成物の形状保持性と、加工性等とのバランスがより良好な観点から、ブロックコポリマーの分子量を、より好ましくは、7,000~2,000,000の範囲内の値とすることであり、最適には、10,000~1,000,000の範囲内の値とすることである。なお、ブロックコポリマーの分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）装置を用いてカラムからのブロックコポリマーの溶出時間を測定し、当該溶出時間と、標準ポリスチレンにおいて予め作成しておいた検量線（溶出時間と分子量）とを対比することにより求めることができる。

#### 【0060】（6）製造方法

次に、ブロックコポリマーの製造方法について説明する。当該ブロックコポリマーの製造方法は特に限定されるものではないが、例えば、以下（イ）～（ニ）に示す方法を採用することができる。

【0061】（イ）セグメントAあるいはセグメントBの一方を合成した後、引き続いて他方を合成して、ブロックコポリマーを製造する方法。

（ロ）セグメントAおよびセグメントBを別々に合成した後、カップリング反応により、それぞれを結合してブロックコポリマーを製造する方法。

（ハ）分子中にセグメントA構造を有する重合開始剤を用いてセグメントBを合成してブロックコポリマーを製造する方法。

（ニ）分子中にセグメントB構造を有する重合開始剤を用いてセグメントAを合成してブロックコポリマーを製造する方法。

【0062】なお、ブロック構造の制御および各セグメントにおける分子量制御がより容易であり、また、一つの反応容器にてブロックコポリマーを合成することが可能であるという点から、セグメントAあるいはセグメントBの一方を合成した後、引き続いて他方を合成する方法である上記（イ）の方法がより好ましい。この（イ）の方法を実施するためには、より具体的には、リビングアニオン重合、リビングカチオン重合、およびリビングラジカル重合等を採用することが好ましい。

【0063】また、本発明のブロックコポリマー組成物に用いるブロックコポリマーは、官能基含有単量体あるいは極性単量体を重合することにより製造されるため、製造方法としては、これらの官能基等の影響を受けないリビングラジカル重合がさらに好ましい。

【0064】そして、リビングラジカル重合として、有機ハロゲン化合物、ハロゲン化銅および2、2-ピリジ

ンを用いた原子移動リビングラジカル重合法を、より好ましい製造方法として例示することができる（J. Am. Chem. Soc., 114, 5614(1995)やMacromolecules, 28, 7901(1995)参照）。

#### 【0065】2. エステル化合物

本発明のブロックコポリマー組成物は、第2成分であるエステル化合物（広義に、エステル系化合物と称する場合もある。）を含んで構成されている。

【0066】ここで、第2成分のエステル化合物としては、特に限定されるものではないが、使い勝手等が良い観点から使用温度（一例として25℃）において液状であることが好ましい。

【0067】また、好ましいエステル化合物の種類としては、例えば、メチルアセテート、エチルアセテート、イソプロピルアセテート、n-ブチルアセテート等のアセテート類；メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、ブチルプロピオネート等のプロピオネート類；メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート、tert-ブチルアセトアセテート等のアセトアセテート類；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート類；クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸n-プロピル、クロトン酸n-ブチル、けい皮酸エチル、けい皮酸n-プロピル、けい皮酸n-ブチル等の不飽和モノカルボン酸エステル類；エチレングリコール、1、2-プロパンジオール、3-クロロ-1、2-プロパンジオール、1、3-プロパンジオール、1、2-ブタンジオール、1、3-ブタンジオール、1、4-ブタンジオール、1、5-ペンタンジオール、1、6-ヘキサジオール等のアルキレングリコールのモノーまたはジ-（メタ）アクリレート類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール（アルキレングリコール単位数は2~25）のモノーあるいはジ-（メタ）アクリレート類；2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、2-メトキシプロピル（メタ）アクリレート、2-エトキシプロピル（メタ）アクリレート、3-メトキシプロピル（メタ）アクリレート、3-エトキシプロピル（メタ）アクリレート等のアルコキシアルキル（メタ）アクリレート類；メトキシポリエチレングリコール、エトキシポリエチレングリコール、メトキシポリプロピレングリコール、エトキシポリプロピレングリコール等のアルコキシポリアルキレングリコール（アルキレングリコール単位数は2~25）の（メタ）アクリレート類；2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、2-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、3-フェノキシプロピル（メタ）ア



クリレート等のアリーロキシアルキル(メタ)アクリレート類;フェノキシポリエチレングリコール、フェノキシポリプロピレングリコール等のアリーロキシポリアルキレングリコール(アルキレングリコール単位数は2~25)のモノ(メタ)アクリレート類;2-シアノエチル(メタ)アクリレート、3-シアノプロピル(メタ)アクリレート等のシアノアルキル(メタ)アクリレート類;2-(2-シアノエトキシ)エチルアルコール、3-(2-シアノエトキシ)プロピルアルコール、4-(2-シアノエトキシ)ブチルアルコール、2-[2-(2-シアノエトキシ)エトキシ]エチルアルコール等のシアノアルコキシアルキル(メタ)アクリレート類;グリセリン、1、2、4-ブタントリオール、ペンタエリスリトール、トリメチロールアルカン(アルカンの炭素数は1~3)、テトラメチロールアルカン(アルカンの炭素数は1~3)等の、3価以上の多価アルコールのモノあるいはオリゴ(メタ)アクリレート類;前記3価以上の多価アルコールの、ポリアルキレングリコール付加物のモノあるいはオリゴ(メタ)アクリレート類;1、4-シクロヘキサジオール、1、4-ベンゼンジオール、1、4-ジヒドロキシエチルベンゼン等の環式ジオールのモノあるいはオリゴ(メタ)アクリレート類;エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、エチルイソプロピルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ブチレンカーボネート等のカーボネート類; $\beta$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -カプロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン等のラクトン類が挙げられる。これらのエステル化合物は単独で使用することも可能であるし、あるいは2種以上を混合して使用することもできる。

【0068】また、本発明のブロックコポリマー組成物における上述したエステル化合物の比率(添加量)を、第1成分としてのブロックコポリマー100重量部に対し、10~1000重量部の範囲内の値とするのが好ましい。エステル化合物の比率が10重量部未満の場合には、ブロックコポリマー組成物におけるエステル化合物の特性(効果)が十分に得られないおそれがあり、一方、1000重量部を超えた場合には、ブロックコポリマー組成物の機械的強度が著しく低下するおそれがあるためである。

【0069】したがって、エステル化合物の添加効果およびブロックコポリマー組成物における機械的強度のバランスがより良好な観点から、エステル化合物の比率(添加量)を、ブロックコポリマー100重量部に対し、20~700重量部の範囲内の値とするのがより好ましい。

### 【0070】3. その他の添加成分

本発明のブロックコポリマー組成物は、上述した第1成分および第2成分以外に、以下に示す第3成分を添加することができる。

#### 【0071】(1) ラジカル発生剤

本発明のブロックコポリマー組成物に用途に応じた特性を付与する目的で、熱ラジカル発生剤や光ラジカル発生剤を添加配合することができる。すなわち、例えば、エステル化合物として各種(メタ)アクリレート類を用いた場合には、発生剤や光ラジカル発生剤を配合することにより、熱あるいは光(紫外線、可視光線等)により架橋を施すことができる熱硬化性あるいは光硬化性のブロックコポリマー組成物として使用することが可能となる。

【0072】好ましい熱ラジカル発生剤としては、例えば有機過氧化物として、1, 1-ジ-tert-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、tert-ブチルミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジ-メチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジ-メチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン、1, 3-ビス(tert-ブチルパーオキシ-イソプロピル)ベンゼン、tert-ブチルパーオキシ-イソプロピルカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルフォニルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-アリルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、ジ(メトキシイソプロピル)パーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、tert-ヘキシルパーオキシネオヘキサネート、ジ(3-メチル-3-メチロキシブチル)パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシネオデカネート、tert-ヘキシルパーオキシネオデカネート、tert-ブチルパーオキシネオヘキサネート、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、tert-ヘキシルパーキシビバレート、tert-ブチルパーヘキシビバレート、3, 3, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、クミルパーオキシオクテート、アセチルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサネート)、ベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシイソイソブチレート、1, 1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、tert-ブチルパーオキシマレイックアシッド、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルヘキサネート、シクロヘキサノンパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシア

リルカーボネート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、2, 2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)オクタン、tert-ブチルパーオキシアセテート、2, 2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタン、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、n-ブチル-4, 4-ビス(tert-ブチルパーオキシ)バレレート、ジ-tert-ブチルジパーオキシイソフタレート、メチルエチルケトンパーオキサイド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ヘキサン、ジ-イソプロピルベンゼン-ヒドロパーオキサイド、p-メタンヒドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、2, 5, -ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、tert-ブチルヒドロパーオキサイドなどを挙げることができる。これらは、一種を単独で使用することもできるし、また二種以上を混合して使用することもできる。また、架橋助剤として多官能性不飽和化合物等を有機過酸化物に併用することも好ましいことである。

【0073】また、好ましい光ラジカル発生剤としては、通常、光増感剤として用いられる、例えばジアシロイル、ベンジル等の $\alpha$ -ジケトン化合物；ベンゾイン、ピバロイン等のアシロイン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル等のアシロインエーテル類；アントラキノン、1, 4-ナフトキノンの多核キノン類；2, 2-ジメトキシフェニルアセトフェノン、メチル-o-ベンゾイルベンゾエート等のベンゾフェノン類等が挙げられる。これらは、一種を単独で使用することもできるし、また二種以上を混合して使用する事ができる。

#### 【0074】(2) 重合禁止剤

また、上述した熱硬化性あるいは光硬化性のブロックコポリマー組成物として使用する場合、重合禁止剤を本発明の効果を損なわない範囲で配合しても良い。重合禁止剤を使用することにより、熱硬化性あるいは光硬化性を容易に制御することができ、また、ブロックコポリマー組成物の保存安定性を著しく向上させることができる。

【0075】好ましい重合禁止剤としては、ヒドロキノ、ヒドロキノモノメチルエーテル、モノ-tert-ブチルヒドロキノ、カテコール、p-メトキシフェノール、p-tert-ブチルカテコール、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2, 8-ジ-tert-ブチル-m-クレゾール、ピロガロール、 $\beta$ -ナフトール等のキノン類；ニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、2-メチル-2-ニトロソプロパン、 $\alpha$ -フェニル-tert-ブチルニトロ、5, 5-ジメチル-1-ピロリン-1-オキシド等のニトロ化合物またはニトロ化合物；クロラニル-アミン系、ジフェニルアミン、ジフェニルピクリルヒドラジン、フェノール- $\alpha$ -ナフチルアミン、ピリジン、フェノチアジン等のアミン

類；ジチオベンゾイルスルフィド、ジベンジルテトラスルフィド等のスルフィド類；1, 1-ジフェニルエチレン、 $\alpha$ -メチルチオアクリロニトリル等の不飽和化合物類；チオニンブルー、トルイジンブルー、メチレンブルー等のチアジン染料；1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル、1, 3, 5-トリフェニルフェルダジ、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、2, 6-ジ-tert-ブチル- $\alpha$ -(3, 5-ジ-tert-ブチル)-4-オキソ-2, 5-シクロヘキサジエン-1-イリデン-p-トリオキシル等の安定ラジカル等を挙げることができる。これらの重合禁止剤は単独で使用する事もできるし、あるいは二種以上を混合して使用する事もできる。

#### 【0076】(3) 電解質(塩)

本発明のブロックコポリマー組成物を、リチウム二次電池等の電気化学デバイスにおける固体電解質として使用する場合には、電解質(塩)を添加する必要がある。当該電解質は、製造する固体電解質の用途によって異なるが、例えばリチウム二次電池への応用を考慮すると、好ましい電解質として、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_4$ 、 $\text{LiNbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 、 $\text{Li}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3)$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)$ のリチウム塩； $\text{NaBF}_4$ 、安息香酸アンモニウム、あるいは酒石酸アンモニウム等のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩等を挙げることができる。これらの電解質は単独で使用する事もできるし、あるいは二種以上を混合して使用する事もできる。

【0077】なお、電解質を溶媒に溶解させた際の濃度を、0.001~5mol/Lの範囲内の値とするのが好ましい。当該電解質の濃度がこの範囲外となると、電気化学デバイスにおける充放電特性が低下するおそれが生じるためである。

#### 【0078】4. 製造方法

次に、本発明におけるブロックコポリマー組成物の製造方法について説明する。当該ブロックコポリマー組成物の製造方法は、特に制限されるものではないが、例えば、以下の製造方法を採用することができる。

【0079】(1) ニーダー、インターミキサー等を用いて第1成分(ブロックコポリマー)、第2成分(エステル系化合物)および必要に応じて添加剤等を十分に攪拌混合し、ブロックコポリマー組成物を製造する。

(2) ニーダー、インターミキサー等を用いて第1成分(ブロックコポリマー)および必要に応じて添加剤等を十分に攪拌混合後、成形し、その後、第2成分(エステル系化合物)を添加することにより、ブロックコポリマー組成物を製造する。

【0080】(3) 第1成分(ブロックコポリマー)お

よび必要に応じて添加剤を有機溶媒に溶解後、基板上にキャストし、減圧操作等により有機溶媒を除去し、キャストフィルムを得る。次いで、このキャストフィルムを、第2成分(エステル系化合物)あるいは必要に応じて添加剤を混合した第2成分(エステル系化合物)成分

(2)に浸漬することにより、ブロックコポリマー組成物を製造する。

(4)エステル化合物として各種(メタ)アクリレート類を用いた場合には、さらに発生剤や光ラジカル発生剤を配合し、次いで、加熱あるいは光を照射することにより架橋を施したブロックコポリマー組成物を製造する。

#### 【0081】

【実施例】以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。但し、以下の説明は本発明を概括的に説明するのみであり、特に理由なく本発明は以下の記載に限定されるものではない。

【0082】なお、以下の説明において、単量体の種類としてのSTはスチレン、BAはn-ブチルアクリレート、HEAは2-ヒドロキシエチルアクリレート、EDEAはエトキシジエチレングリコールアクリレート、ANはアクリロニトリルをそれぞれ示している。また、エステル化合物としてのEGMAは、エチレングリコールジメタクリレート、PCはプロピレンカーボネート、 $\gamma$ -BLは $\gamma$ -ブチロラクトンをそれぞれ示す。また、Mnはポリスチレン換算の数平均分子量を示し、Mwはポリスチレン換算の重量平均分子量を示し、それぞれゲルパミエーションクロマトグラフィー(以下、GPCと称する。)を用いて測定した。さらに、以下の説明において「部」とは、特に断りが無い限り「重量部」を意味する。

#### 【0083】[合成例1]

(セグメントAの合成)還流冷却管、温度計、窒素導入管および攪拌機を備えた1000mlのセパラブルフラスコを窒素置換し、これに臭化銅(I)3.06g、2,2-ビピリジン9.96g、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジプロモ-p-キシレン2.8g、ジフェニルエーテル200g、EDEA200gをそれぞれ収容した。それから、窒素気流下に、攪拌しながら、これらの反応混合物が収容されたセパラブルフラスコを、オイルバスを用いて90℃に加熱し、単量体としてのEDEAの重合を行った。

【0084】なお、重合途中に、EDEAを含む反応混合物を適宜抜き取り、これをテトラヒドロフランで希釈して希釈液を作成した。そして、この希釈液を常法に従い、ガスクロマトグラフィー(以下、GCと称する。)を用いて、EDEA(単量体)の消費量を測定し、重合転化率を算出した。そして、EDEAの重合転化率が93%に達した時点で、セパラブルフラスコを冷却し、セグメントAの重合を終了した。得られたセグメントAの分子量を、GPCを用いて測定したところ、Mnは、14,000であり、分子量分布の目安となるMw/Mn

は1.3であった。

【0085】(ブロックポリマーの合成)上記反応混合物が収容されたセパラブルフラスコに、セグメントB成分として、ST200gをさらに追加して添加し、引き続き90℃の温度で加熱し、STの重合およびモノマとして残留しているEDEAの重合を行った。そして、EDEAの重合転化率が97%、STの重合転化率が63%に到達した時点で、反応混合物が収容されたセパラブルフラスコを冷却し、重合を終了した。次いで、反応混合物をn-ヘキサン中に注ぎ、生じた沈澱を濾過し、減圧乾燥してブロックポリマー(P-1)を得た。

【0086】得られたP-1の分子量を、GPCを用いて測定したところ、Mnは、23,000であり、Mw/Mnは1.5であった。また、分子量分布が単峰性(ピーク一つ)のまま、セグメントAよりも分子量が増加していることから、ブロック重合が進行し、セグメントB-セグメントA-セグメントBのトリブロックポリマーが得られていると推定される。また、GCにより決定した各単量体の消費量から、セグメントBの単量体組成は、ST/EDEA=96/4(mol%)であり、セグメントAとセグメントBの比率は、A/B=58/42(wt%)との結果を得た。得られたブロックコポリマーの組成および分子量(Mn、Mw/Mn)をそれぞれ表1に示す。

#### 【0087】

##### 【表1】

合成例	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	合成例7
ポリマー(種類)	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7
ポリマー構造	BA/B7/EA/AN	BA/B7/EA/AN	BA/B7/EA/AN	EA/B7/EA/AN	EA/B7/EA/AN	BA/B7/EA/AN	BA/B7/EA/AN
セグメントA	79 21 100 13,600 1.3 Mn Mw/Mn	79 21 100 31,600 1.5 Mn Mw/Mn	55 45 52,000 1.4 Mn Mw/Mn	100 12,200 1.3 Mn Mw/Mn	71 29 12,200 1.3 Mn Mw/Mn	91 3 20,800 1.5 Mn Mw/Mn	79 21 72,000 3.4 Mn Mw/Mn
セグメントB	96 12 3 4 58/42 23,200 1.5 Mn Mw/Mn	86 12 3 4 68/32 46,300 1.8 Mn Mw/Mn	89 6 5 73/27 73,100 1.8 Mn Mw/Mn	70 30 47/53 25,800 1.6 Mn Mw/Mn	100 30 61/39 29,500 1.8 Mn Mw/Mn	100 1 43,200 1.8 Mn Mw/Mn	79 21 72,000 3.4 Mn Mw/Mn

【0088】[合成例2~4] 合成例1と同様の手順、条件にて、BA/HEA(合成例2、仕込み比率790/21mol%)もしくはBA/EDEAの共重合(合成例3、仕込み比率550/45mol%)あるいはEDEAの単独重合(合成例4、仕込み比率100mol%)を行った。この時点で得られたセグメントAとしての分子量(Mn、Mw/Mn)を、合成例1と同様に測定した。それぞれの測定結果を表1に示す。次いで、さらにSTを添加して、合成例1と同様の手順、条件にて、セグメントBのブロック重合を行い、それぞれブ

ックコポリマー(P-2)、(P-3)および(P-4)を得た。得られたブロックコポリマーの分子量を、合成例1と同様にGPCを用いて測定し、さらには、GCを用いて組成比を測定した。それぞれの測定結果を表1に示す。

【0089】[合成例5~6] 合成例1と同様の手順、条件にて、BA/AN(合成例5)あるいはST/AN(合成例6)からなるセグメントAの重合を行った後、セパラブルフラスコに真空ポンプをつなぎ、未反応の単量体を減圧除去した。この時点で得られたセグメントAとしての分子量(Mn、Mw/Mn)を、合成例1と同様に測定した。それぞれの測定結果を表1に示す。次いで、さらにSTを添加し、合成例1と同様の手順、条件にて、セグメントBのブロック重合を行い、ブロックコポリマー(P-5)および(P-6)を得た。また、合成例1と同様に、得られたブロックコポリマーの分子量を、GPCを用いて測定し、さらに、GCを用いて組成比を測定した。それぞれの測定結果を表1に示す。

【0090】[合成例7] 還流冷却管、温度計、窒素導入管および攪拌機を備えた1000mlのセパラブルフラスコを窒素置換し、これにアビスイソブチロニトリル(AIBN)0.38g、トルエン563g、BA152.5g、HEA34.5gをそれぞれ収容した。それから、窒素気流下に、攪拌しながら、これらの反応混合物が収容されたセパラブルフラスコを、オイルバスを用いて60℃に加熱し、単量体としてのBAおよびHEAの重合を10時間かけて行った。

【0091】次いで、GCを用いて単量体の消費量を求め、単量体の重合転化率を算出したところ、90%の値が得られた。また、単量体の消費量から求めたポリマーの単量体組成は、BA/HEA=79/21であった。さらに、得られた反応混合物をn-ヘキサンに注ぎ、生じた沈殿を濾過し、減圧乾燥してランダムコポリマー(P-7)を得た。そして、GPCを用いて分子量を測定したところ、Mnは、72,000であり、Mw/Mnは3.4であった。

【0092】[実施例1](ブロックコポリマー組成物の作成)

合成例1で合成したブロックコポリマー(P-1)をトルエンに溶解させ、10重量%濃度のポリマー溶液を調製した。このポリマー溶液をテフロン製シャーレ上に展開し、常温、常圧で、8時間乾燥した。その後、さらに、30℃、減圧下、10時間の条件で乾燥させてキャストフィルムを得た。このキャストフィルムを、エステル化合物としてのγ-BL中に24時間、浸漬して膨潤させ、目的とする本発明のブロックコポリマー組成物を得た。

【0093】(ブロックコポリマー組成物の評価)  
下記に示す方法にて、ブロックコポリマー組成物における膨潤度、保液性、および形状保持特性を測定した。

【0094】(1)ブロックコポリマー組成物における膨潤度

ブロックポリマーのキャストフィルムをエステル化合物中に24時間浸漬した後の膨潤後重量および膨潤前重量から、下式を用いてブロックコポリマー組成物における膨潤度を算出した。測定結果を表2に示す。膨潤度(%)  

$$= [\text{膨潤後重量(g)} - \text{膨潤前重量(g)}] / \text{膨潤後重量(g)} \times 100$$

【0095】(2)ブロックコポリマー組成物における保液性

エステル化合物中に24時間浸漬したキャストフィルムを、ガラスシャーレ中に放置し、さらに10時間経過後の膨潤後重量を測定した。そして、10時間経過前後の膨潤後重量から、上記式を用いて保液性としての膨潤度を測定した。測定結果を表2に示す。

【0096】(3)ブロックコポリマー組成物における形状保持性

エステル化合物中に24時間浸漬したキャストフィルムの外観から、ブロックコポリマー組成物における形状保持性を下記の判断基準で判定した。判定結果を表2に示す。なお、当該形状保持性に優れていれば、ブロックコポリマー組成物の機械的強度にも優れているといえることができる。

×：エステル化合物中に溶解してしまい、一定の形状保持が不可能である。

△：エステル化合物中で一定形状を保持しているものの、伸長させると塑性変形する。

○：エステル化合物中で一定形状を保持しており、伸長してもゴム弾性を示して、元の形状に戻る。

【0097】表2に示す結果から容易に理解されるように、本発明のブロックコポリマー組成物は、87%以上の高い膨潤度を示し、また、保液性についても73%以上であり、さらに、形状保持特性も優れていることが確認された。

【0098】

【表2】

実施例	比較例3	比較例2	比較例1	実施例4	実施例3	実施例2	実施例1
組成物	比較例3	比較例2	比較例1	実施例4	実施例3	実施例2	実施例1
ポリマーの種類	P-7	P-6	P-4	P-5	P-3	P-2	P-1
組成物中のブロックポリマー比率(重量部)	100	100	100	100	100	100	100
エステル化合物種	PC	EG	γ-BL	EG	EG	PC	γ-BL
組成物中のエステル化合物比率(重量部)		8		492	363	307	681
膨潤度 (%)	—	7.4	—	83.1	78.4	75.4	87.2
保液性(10時間後の膨潤度%)	—	6.8	—	72.1	67.2	62.6	73.7
形状保持性	×	○	×	○	○	○	○

【0099】[実施例2～4] (ブロックコポリマー組成物の作成)

表2に示す、エステル化合物を用い、実施例1と同様に、ブロックコポリマー組成物を作成した。すなわち、実施例2では、ブロックコポリマー(P-2)とエステル化合物としてのPCとを使用し、ブロックコポリマー組成物を作成した。また、実施例3では、ブロックコポリマー(P-3)と、エステル化合物としてのEGとを使用し、ブロックコポリマー組成物を作成した。さらに、実施例4では、ブロックコポリマー(P-5)と、エステル化合物としてのEGとを使用し、ブロックコポリマー組成物を作成した。

リマー組成物を作成した。

【0100】(ブロックコポリマー組成物の評価) 実施例1と同様の方法にて、ブロックコポリマー組成物における膨潤度、保液性、および形状保持特性をそれぞれ測定した。測定結果を表2に示す。表2に示す結果から容易に理解されるように、本発明のブロックコポリマー組成物(実施例2~4)は、使用するエステル化合物の種類により若干変動するものの、すべて75%以上の高い膨潤度を示した。また、保液性についても全て62%以上の高い値を示し、さらには、形状保持特性も優れていることが確認された。

【0101】[比較例1~3](ブロックコポリマー組成物の作成)

表2に示す、エステル化合物を用い、実施例1と同様に、ブロックコポリマー組成物を作成した。すなわち、比較例1では、ブロックコポリマー(P-4)と、エステル化合物としての $\gamma$ -BLとを使用し、ブロックコポリマー組成物を作成した。また、比較例2では、ブロックコポリマー(P-6)と、エステル化合物としてのEGとを使用し、ブロックコポリマー組成物を作成した。さらに、比較例3では、ブロックコポリマー(P-7)と、エステル化合物としてのPCとを使用し、ブロックコポリマー組成物を作成した。

【0102】(ブロックコポリマー組成物の評価) 実施例1と同様の方法にて、ブロックコポリマー組成物における膨潤度、保液性、および形状保持特性をそれぞれ測定した。測定結果を表2に示す。表2に示す結果から容易に理解されるように、比較例1では、エステル化合物としての $\gamma$ -BLに、ポリマーが溶解してしまい、膨潤性の組成物とはならず、初期段階から一定形状を保持することができなかった。この理由としては、ポリマー(P-4)のセグメントBにおけるEDEAの使用量が多すぎるため、エステル化合物としての $\gamma$ -BLとの親和性が良くなり、セグメントB自身が $\gamma$ -BLに溶解してしまうためと推定される。なお、比較例1については、表2における膨潤度および保液性を測定することができなかったことを示すため、該当箇所に(ー)を記載してある。

【0103】また、比較例2では、ポリマー(P-6)のセグメントAにおけるANの含有量が少ないためと思われるが、エステル化合物としてのEGとの親和性に乏しいため、膨潤度の大きな組成物とならない。さらに、比較例3では、エステル化合物としてのPCに、ランダムコポリマー(P-7)が溶解してしまい、膨潤性の組成物とはならず、初期段階から一定形状を保持することができなかった。したがって、比較例3について、表2における膨潤度および保液性を測定することができなかったことを示すため、該当箇所に(ー)を記載してある。

【0104】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のブロックコポリマー組成物は、ブロックコポリマー内において、特定の極性単量体を、特定量使用することにより、従来相反する特性と言われていた膨潤度等と、機械的強度等とのバランスに優れたブロックコポリマー組成物を提供することができるようになった。すなわち、エステル化合物に対する膨潤度が大きく、保液性に優れている一方、機械的強度や形状保持性に優れたブロックコポリマー組成物を提供することができるようになった。

【0105】そのため、本発明のブロックコポリマー組成物は、金属塩を溶解させた有機溶媒で膨潤させることにより調整する固体電解質材料として、きわめて好適に使用できる。

【0106】また、本発明のブロックコポリマー組成物は、通常の溶液重合等を使用してブロックコポリマーを作製し、その後、エステル化合物を添加するだけで、製造することができることから、従来の極性高分子を高温下で加工等する必要がなくなり、当該ブロックコポリマー組成物を使用したリチウム2次電池の固体電解質等の製造が極めて容易になった。

【0107】さらに、重合性不飽和結合を有するエステル化合物と適切な重合開始剤を使用することにより、熱硬化性あるいは光硬化性の組成物とすることができるようになった。したがって、当該組成物を、塗料、接着剤、印刷基板あるいは成形材料等に広く利用することができる。